

Comportamiento Tribológico de Materiales Cerámicos de Nitruro de Silicio Texturados

M. Belmonte ⁽¹⁾, A. de Pablos ⁽¹⁾, P. Miranzo ⁽¹⁾, M. I. Osendi ⁽¹⁾, J. R. Gomes ⁽²⁾
mbelmonte@icv.csic.es, apablos@icv.csic.es, pmiranzo@icv.csic.es, miosendi@icv.csic.es, jgomes@dem.uminho.pt

⁽¹⁾ Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Cantoblanco, Madrid, España
⁽²⁾ Departamento de Engenharia Mecânica, CIICS, Universidade do Minho, Portugal

Resumen

Se han fabricado materiales densos de nitruro de silicio (Si_3N_4) texturados incorporando semillas de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, favoreciendo su alineación mediante extrusión de las piezas en verde y prensado en caliente. Estos materiales presentan elevada anisotropía microestructural que conduce a un comportamiento anisótropo de sus propiedades, tanto mecánicas como tribológicas. Se han realizado ensayos de desgaste en seco mediante movimiento recíproco lineal de pares homólogos con geometría esfera-placa. El material texturado presenta mayor resistencia al desgaste que el de referencia, sin texturar, identificándose como principal mecanismo de desgaste la abrasión debida a microfractura y arranque de granos de Si_3N_4 . En este material, además, se desarrolla un tercer cuerpo que protege la superficie del material.

1. Introducción

Los materiales de nitruro de silicio (Si_3N_4) son utilizados en numerosas aplicaciones industriales, tales como válvulas de motores diesel, componentes expuestos a choques térmicos, rodamientos y otras superficies deslizantes, donde es preciso que presenten buenas propiedades mecánicas a alta temperatura, elevada conductividad térmica y un excelente comportamiento tribológico. Todas estas propiedades están íntimamente relacionadas con la microestructura bimodal que desarrolla este material, compuesta por granos elongados con alta relación de aspecto, embebidos en una matriz de granos equiaxiales de menor tamaño, lo que da lugar al reforzamiento “in situ” del mismo [1].

La microestructura bimodal propia del Si_3N_4 puede ser controlada para obtener materiales texturados, es decir, con una alineación preferencial de los granos elongados, adicionando semillas de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ a la mezcla inicial de polvos de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Estas semillas crecen anisotrópicamente a expensas de los granos de la matriz. Nakamura y col. [2-4] desarrollaron materiales de Si_3N_4 texturados adicionando semillas de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ y utilizando el proceso de extrusión para que éstas se alinearan. De esta forma, consiguieron valores de tenacidad en el rango de 3.9 a 9.7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ dependiendo del plano ensayado y de la orientación de las semillas dentro de él [4].

A pesar de que existen numerosos trabajos relacionados con el comportamiento tribológico del nitruro de silicio, apenas existen estudios sobre materiales texturados a excepción de los del grupo de Nakamura y col. [4-6] y un trabajo previo de Liang y col. [7]. En todos ellos se ha encontrado una fuerte dependencia de la resistencia al desgaste con la orientación de los granos elongados, siendo el plano perpendicular al eje de alineamiento de las semillas el de menor coeficiente de desgaste.

El objetivo de este trabajo ha sido la fabricación de materiales de nitruro de silicio texturados adicionando semillas de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ y utilizando una ruta de procesado que combina el empleo de la extrusión y de la sinterización mediante prensado en caliente para aumentar el grado de texturación. Se ha analizado la microestructura y las propiedades mecánicas en función del plano de orientación, comparándolo con el material de referencia sin semillas, y se ha hecho un estudio preliminar del coeficiente de fricción y de desgaste en pares homólogos esfera-placa con movimiento recíproco lineal.

2. Procedimiento experimental

Los materiales texturados (MT) se han preparado a partir de mezclas de polvos de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ conteniendo, como aditivos de sinterización, un 2 % de Al_2O_3 y un 5 % de Y_2O_3 , ambos en peso. Las mezclas se homogeneizaron en alcohol isopropílico utilizando molienda de bolas durante 24 horas y, posteriormente, otras 2 horas tras añadir un 5 % en peso de semillas de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ obtenidas mediante

síntesis autosostenida a alta temperatura (SHS Cerámicas, España). La mezcla de polvos, una vez seca, se tamizó a través de una malla de 63 μm .

Para conseguir un mayor grado de texturación de los materiales de nitruro de silicio, se ha realizado un proceso combinado que incluye conformado mediante extrusión y posterior sinterización mediante prensado en caliente. Se obtuvieron placas extrudidas de 50 x 20 x 2 mm^3 , las cuales se apilaron en bloques de 20 placas. El paralelepípedo resultante fue secado y calcinado a 420 $^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas. Las muestras fueron sinterizadas en atmósfera de N_2 a 1750 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas aplicando una presión uniaxial de 50 MPa. El material de referencia sin semillas de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (MR) fue obtenido de la misma forma, a excepción de la etapa de extrusión que no fue realizada, ya que se emplea con el único fin de orientar las semillas. La densidad de las piezas cerámicas se determinó por el método de Arquímedes de inmersión en agua.

Es de esperar que ambos materiales, tanto MR como MT, desarrollen diferente grado de anisotropía tanto en su microestructura como en sus propiedades, en función de la orientación del plano ensayado respecto al eje de prensado y, en el caso de MT, también respecto al eje de extrusión. Por tanto, se han seleccionado 2 planos de estudio para cada una de las muestras: i) el plano perpendicular al eje de prensado (muestras identificadas como MR_A y MT_A) y ii) el plano paralelo al eje de prensado (MR_C y MT_C) que, además, en el caso de los materiales texturados, es perpendicular al eje de extrusión. El análisis de la microestructura de los diferentes planos se hizo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de las muestras previamente pulidas y atacadas con CF_4 .

Se ha determinado la dureza Vickers (H_V) y la resistencia a la propagación de la grieta o tenacidad (K_{IC}), realizando una serie de indentaciones sobre las muestras pulidas con cargas de 98 N y 490 N, respectivamente. El valor de la tenacidad se ha calculado a partir de la ecuación desarrollada por Miranzo y col. [8].

El estudio preliminar del comportamiento tribológico se ha centrado inicialmente sobre los planos C de cada material ya que, según Nakamura y col. [4], es éste el plano más resistente al desgaste. Los ensayos de fricción y desgaste se han realizado en un tribómetro con movimiento recíproco lineal (PLINT TE 67/R) y geometría esfera-placa utilizando pares homólogos de Si_3N_4 , siendo la esfera un material comercial y la placa el material fabricado cuya superficie ha sido pulida previamente para que tenga una rugosidad, R_a , inferior a 0.01 μm . Los ensayos fueron realizados en seco con una humedad relativa del 55 %, aplicando una carga constante de 5 N y con una frecuencia de oscilación de 1 Hz. La longitud recorrida por la esfera en cada ciclo fue de 8 mm, siendo la distancia total de deslizamiento de cada ensayo de 50 m. Se ha determinado el coeficiente de fricción medio (μ) y los coeficientes de desgaste (W_R) tanto de la esfera como de la placa. W_R se ha calculado a partir de la expresión $W_R = W_v/(F \cdot x)$, donde W_v es el volumen de desgaste obtenido a partir de la pérdida de peso del material medida con una balanza con 10 μg de precisión, F es la carga y x la distancia de deslizamiento. La morfología y composición de las virutas de desgaste y de las superficies de desgaste han sido analizadas mediante SEM y espectroscopía de energías de rayos-X dispersados (EDS).

3. Resultados y discusión

Tanto el material de referencia (MR) como el que contiene semillas de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (MT) presentan densidades superiores al 99 % de la densidad teórica. La Figura 1 muestra la microestructura de ambos materiales en los planos de orientación A y C, correspondientes a los planos perpendicular y paralelo al eje de prensado, respectivamente. Como se ha indicado anteriormente, el nitruro de silicio desarrolla una microestructura bimodal durante el proceso de densificación, compuesta por granos elongados embebidos en una matriz de granos equiaxiales de menor tamaño (Figura 1a). La utilización del prensado en caliente como técnica de sinterización favorece la orientación espacial de estos granos elongados, de tal forma que en el plano A se observan más granos con una relación de aspecto mayor (Figura 1a), mientras que en el plano C son sus secciones hexagonales las que se aprecian con mayor claridad (Figura 1b). Esta anisotropía microestructural se potencia al incorporar semillas de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Figuras 1c y 1d), ya que éstas crecen principalmente a lo largo de su eje c cristalográfico a costa de los granos de la matriz. Además, la utilización de la técnica de extrusión en el proceso de conformado produce la orientación preferente de las semillas con el eje de extrusión, tal como muestra la Figura 1c, y, por tanto, presentan un mayor grado de texturación.

La anisotropía microestructural de los materiales conduce también a una anisotropía en sus propiedades mecánicas. En la Tabla 1 está recogidos los valores de dureza y tenacidad de los cerámicos texturados, junto con los de referencia, en función del plano de orientación. Tanto para MR como MT, el

plano A es más resistente a la propagación de grietas que el C ya que los granos elongados dan lugar a diversos mecanismos de reforzamiento, como puenteo y deflexión de la grieta, que disipan parte de la energía asociada a la grieta.

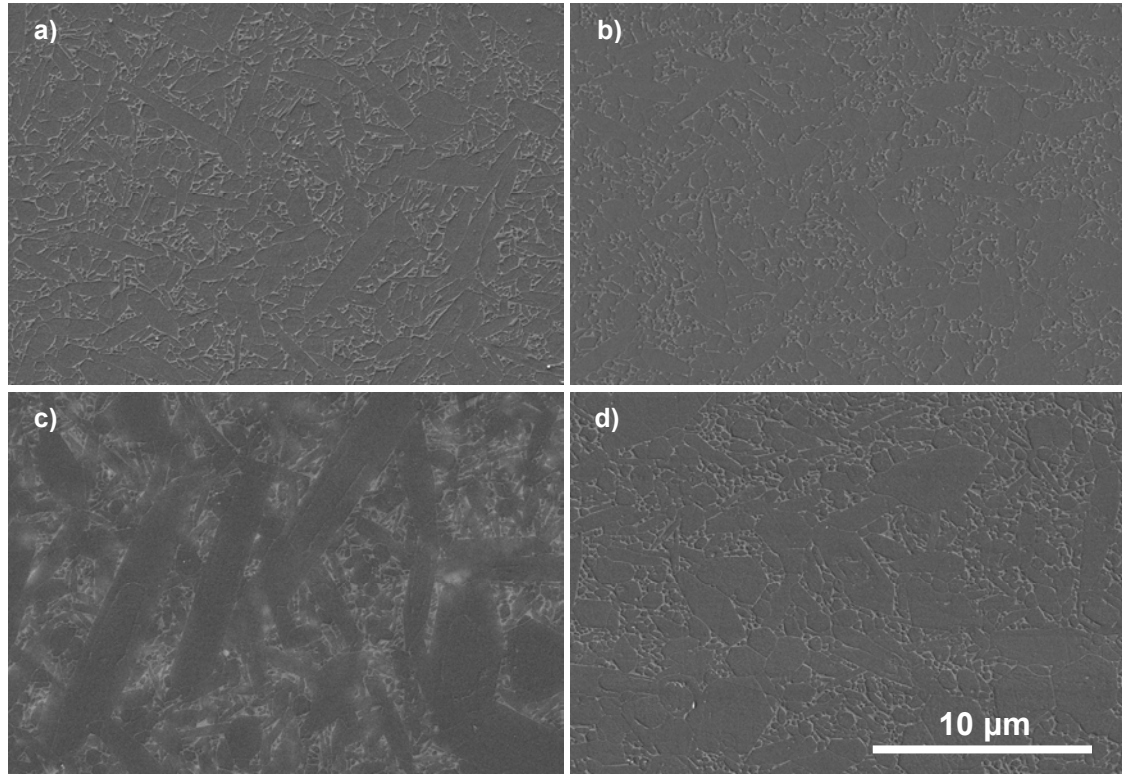


Figura 1 – Fotografía de SEM de los materiales y planos siguientes: a) MR_A, b) MR_C, c) MT_A y d) MT_C

Para el plano A no se observan diferencias entre los dos materiales debido a que la determinación de la tenacidad mediante indentación Vickers ensaya un área pequeña de la probeta, a diferencia de los métodos de flexión con entalla. Por este motivo, es probable que las grietas generadas con el indentador no hayan encontrado en su recorrido un número de granos elongados representativo de la microestructura del material, por lo que el valor de K_{IC} medido es menor al real del material. Por otra parte, la diferencia de tenacidad existente entre los planos A y C disminuye con la introducción de semillas, ya que el valor de K_{IC} para MT_C es mayor ($6.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) que el correspondiente de MR_C ($6.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Esto es debido a la existencia en MT_C de una distribución bimodal de granos, compuesta por una matriz de pequeños granos equiaxiales y por granos mucho mayores, que corresponden a la sección de las semillas de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ crecidas durante el proceso de densificación (Figura 1d). Estos granos de mayor diámetro favorecen la existencia de mecanismos de reforzamiento y, por tanto, una mayor tenacidad.

	MR_A	MR_C	MT_A	MT_C
H_V (GPa)	15.7 ± 0.1	15.1 ± 0.1	15.2 ± 0.1	14.3 ± 0.1
K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	6.7 ± 0.1	6.0 ± 0.1	6.7 ± 0.1	6.4 ± 0.2

Tabla 1 – Dureza y tenacidad de los diferentes materiales

Los valores de dureza siguen una dependencia con la microestructura inversa a la observada con la tenacidad, ya que a medida que el tamaño medio de grano del material aumenta (material MT_C), la dureza disminuye, ya que la dureza del cristal de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ es menor en el plano basal que en el prismático [9].

El coeficiente de fricción en el plano de orientación C (Figura 2), muestra un comportamiento diferente para los materiales MR y MT. A distancias cortas de deslizamiento (Figura 2a), MR alcanza un valor máximo de 0.67 muy rápidamente ($x = 0.08$ m), disminuyendo ligeramente conforme el ensayo avanza (Figura 2b), lo que indica una reducción de la interacción mecánica entre las superficies en contacto. En este material se observa un régimen de rodaje relativamente prolongado alcanzado un valor de μ medio estacionario de 0.59 ± 0.03 . Por el contrario, MT alcanza un máximo del coeficiente de fricción superior (0.80) a distancias mayores de deslizamiento (0.32 m) y, posteriormente, mantiene un régimen prácticamente estacionario hasta el final del ensayo con un valor medio de 0.65 ± 0.03 . De esta forma, el material texturado se caracteriza por una interacción mecánica más intensa con la superficie del contracuerpo en los primeros instantes del deslizamiento, la cual, a pesar de su atenuación posterior, permanece más activa que en el material de referencia.

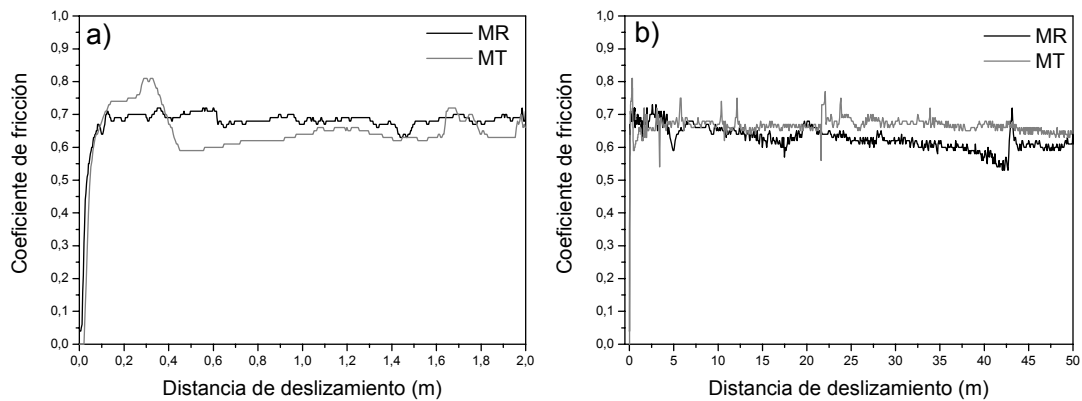


Figura 2 – Evolución del coeficiente de fricción de MR y MT con la distancia de deslizamiento: a) durante los primeros 2 metros, b) durante toda la distancia recorrida.

En la Tabla 2 se recogen los valores de coeficiente de desgaste de las placas MR y MT, ambas en el plano de orientación C, y de las esferas que actúan como contracuerpos. Se observa que el material texturado es casi un 50 % más resistente al desgaste que el de referencia, con un valor de W_R de $4.3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Estos valores están por encima de los valores obtenidos de coeficiente de desgaste por Nakamura y col. ($\sim 6 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) [4] para el plano perpendicular al eje de extrusión, que se corresponde con el plano C de este trabajo, en ensayos realizados en seco con geometría placa-anillo. Sin embargo, estos resultados no son comparables a los obtenidos en el presente trabajo ya que, para los mismos valores de carga aplicada, la geometría placa-anillo da lugar a presiones de contacto inferiores (contacto lineal con movimiento continuo unidireccional) a las alcanzadas en una geometría esfera-placa (contacto puntual con movimiento discontinuo alternado). De esta forma, las solicitaciones mecánicas que sufren las placas cerámicas al ser ensayadas contra un contracuerpo esférico serán mayores y justifican los valores más altos medidos en el presente estudio.

Por otro lado, las esferas desgastan menos que las placas MR porque están sometidas a menor fatiga cíclica. El mayor valor de W_R observado al ser ensayadas frente a las placas MT, se debe a que éstas son más resistentes al desgaste e imponen una sollicitación mecánica superior a la esfera, asociada a un mayor valor de μ .

	MR_C	MT_C
W_R Placa ($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	$7.7 \times 10^{-5} \pm 2.8 \times 10^{-5}$	$4.3 \times 10^{-5} \pm 1.9 \times 10^{-5}$
W_R Esfera ($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	$1.8 \times 10^{-5} \pm 0.6 \times 10^{-5}$	$4.9 \times 10^{-5} \pm 0.1 \times 10^{-5}$

Tabla 2 – Coeficiente de desgaste de los pares placa-esfera para los ensayos realizados en los materiales de referencia (MR) y texturado (MT) en el plano de orientación C.

Las observaciones microestructurales de las huellas de desgaste de las placas a bajos aumentos (Figura 3) muestran que existe un mayor porcentaje de superficie desgastada en MR (Figura 3a) que en MT (Figura 3b). A mayores aumentos (Figuras 3c y d), se comprueba que las superficies desgastadas están sujetas a desgaste severo, como confirman los órdenes de coeficiente de desgaste medidos (10^{-5}), siendo el principal mecanismo de desgaste el debido a la abrasión por microfractura y arranque de los granos de Si_3N_4 (Figura 4).

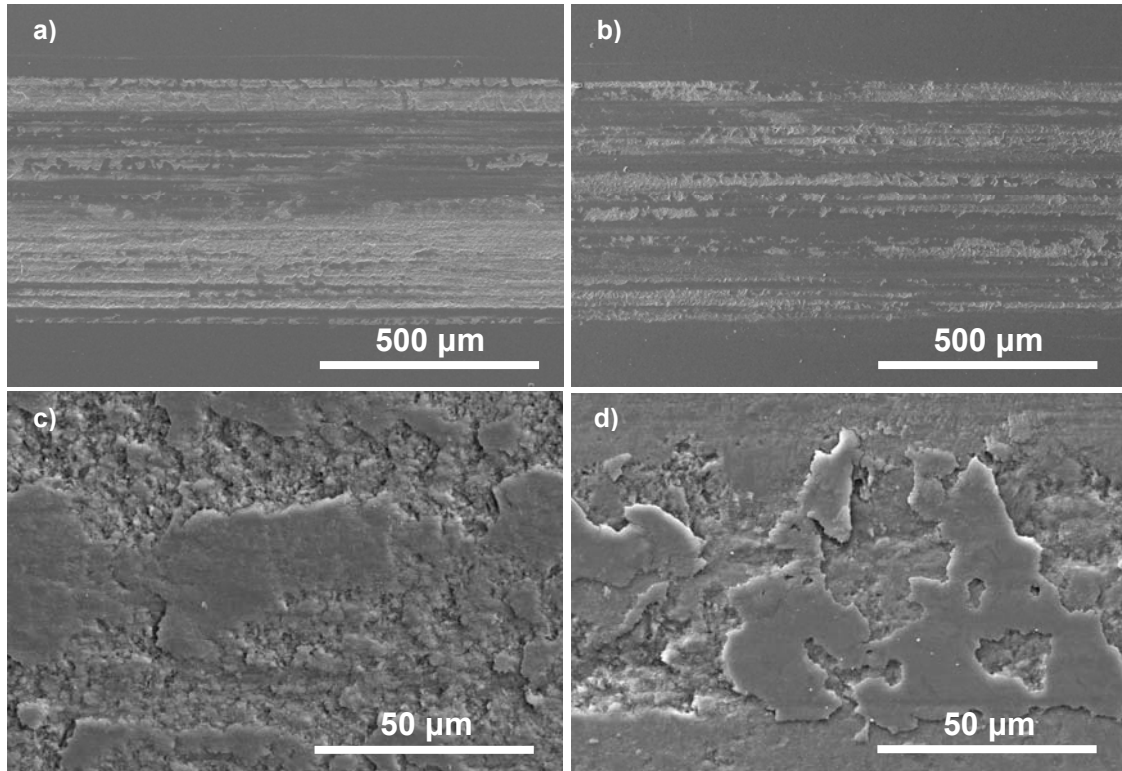


Figura 3 – Fotografías de SEM mostrando: vista general de las huellas de desgaste en MR (a) y MT (b), y detalle aumentado de la zona central de la huella en MR (c) y MT (d).

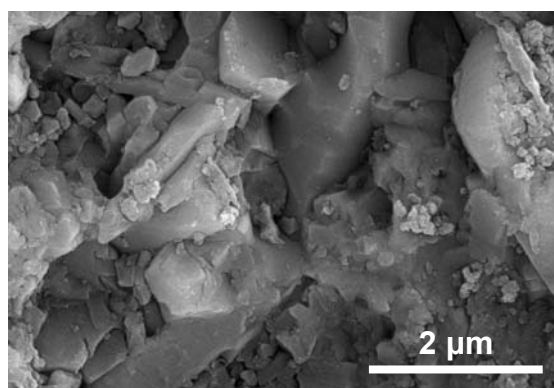


Figura 4 – Fotografía de SEM típica de la superficie de desgaste del nitruro de silicio.

La diferencia en coeficiente de desgaste entre MR y MT es consistente con sus propiedades mecánicas (Tabla 1) y con las observaciones microestructurales de las huellas de desgaste (Figura 3). El hecho de que el área desgastada en MT sea menor es consecuencia, por un lado, de su mayor resistencia a la propagación de grietas por fatiga superficial ($K_{IC} = 6.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) y, por otro, a la existencia de un tercer

cuerpo adherido sobre su superficie que la protege frente al desgaste (Figura 3d). Ese tercer cuerpo (Figura 5a y b) está constituido fundamentalmente por partículas submicrométricas provenientes de los tribocuerpos y por algunas partículas con forma de rodillo que se deben a reacciones triboquímicas del Si_3N_4 con la humedad del ambiente [4].

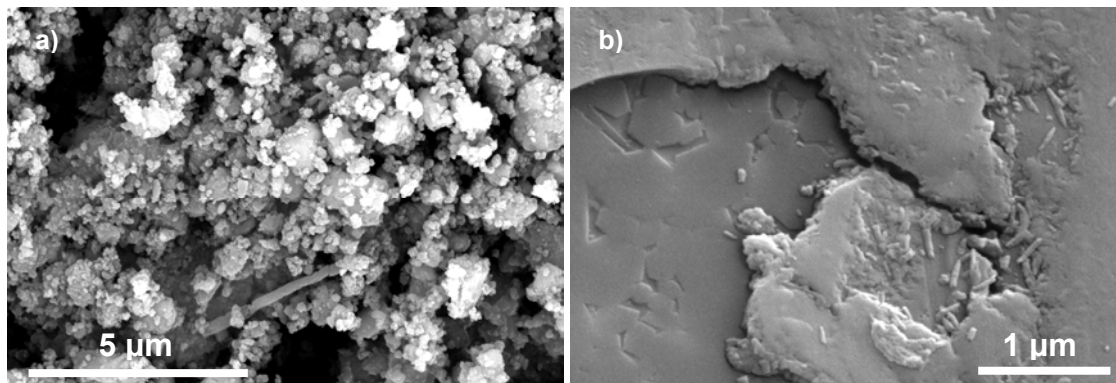


Figura 5 – Fotografía de SEM de: a) las virutas de desgaste desprendidas durante los ensayos con las placas MT y b) tercer cuerpo adherido sobre la superficie de MT.

4. Conclusiones

La introducción de semillas de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ en una mezcla inicial de polvos de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ permite obtener materiales de Si_3N_4 texturados al emplear como técnica de conformado la extrusión de piezas en verde. La sinterización mediante prensado en caliente potencia el grado de texturación y de anisotropía microestructural.

Los mayores valores de resistencia a la propagación de grieta se obtienen en el plano perpendicular al eje de prensado, siendo la diferencia con el plano paralelo menor en el material texturado.

Los ensayos de desgaste muestran que los materiales están sometidos a un régimen de desgaste severo, aunque la texturación del material conduce a una mayor resistencia al desgaste debido a su mayor tenacidad y al desarrollo de un tercer cuerpo que protege su superficie. Sin embargo, la interacción mecánica con el contracuerpo es superior que en el material de referencia, dando lugar a un mayor coeficiente de fricción.

5. Agradecimientos

M. Belmonte agradece el apoyo económico del programa “Ramón y Cajal” (MEC, España). Los autores agradecen el apoyo económico a través del programa de Acciones Integradas Hispano-Portuguesas (HP04-104 en España y Acção N° -E-88/05 en Portugal) y a la Consejería de Educación de la CAM (España) a través del proyecto 07N/0095/2002.

6. Referencias

- [1] G. Petzow, M. Herrmann, Silicon nitride ceramics. Friction and wear properties of as-deposited and carbon ion-implanted diamond films, *Struc. Bond.* 102 (2002) 47.
- [2] K. Hirao, T. Nagaoka, M. E. Brito, S. Kanzaki, Microstructure control of silicon nitride by seeding with rodlike β -silicon nitride particles, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 1857.
- [3] H. Imamura, K. Hirao, M. E. Brito, M. Toriyama, S. Kanzaki, Further improvement in mechanical properties of highly anisotropic silicon nitride ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 495.
- [4] M. Nakamura, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, Tribological properties of unidirectionally aligned silicon nitride, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 2579.
- [5] M. Nakamura, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, Tribological behaviour of uni-directionally aligned silicon nitride against steel, *Wear* 252 (2002) 484.

- [6] M. Nakamura, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, Wear behaviour of α - Si_3N_4 ceramics reinforced by rod-like β - Si_3N_4 grains, *Wear* 254 (2003) 94.
- [7] Y.N. Liang, S.W. Lee, D.S. Park, Effects of whisker distribution and sintering temperature on friction and wear of Si_3N_4 -whisker-reinforced Si_3N_4 -composites, *Wear* 225-229 (1999) 1327.
- [8] P. Miranzo, J.S. Moya, Elastic/Plastic indentation in ceramics: a fracture toughness determination method, *Ceram. Inter.* 10 (1984) 147.
- [9] J. Dusza, T. Eschner, K. Rundgren, Hardness anisotropy in bimodal grained gas pressure sintered Si_3N_4 , *J. Mater. Sci. Lett.* 16 (1997) 1664.